

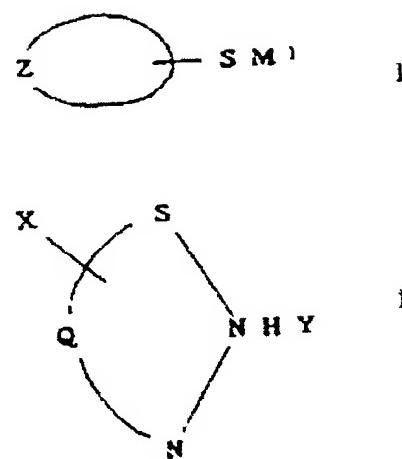
## PRODUCTION OF COLOR FILTER

**Patent number:** JP2033103  
**Publication date:** 1990-02-02  
**Inventor:** MOCHIZUKI YOSHIHARU; OKAUCHI KEN  
**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND  
**Classification:**  
 - International: G02B5/20; G03C7/30; G02B5/20; G03C7/30; (IPC1-7):  
 G02B5/20; G03C7/30  
 - european:  
**Application number:** JP19880184417 19880723  
**Priority number(s):** JP19880184417 19880723

**Report a data error here**

### Abstract of JP2033103

**PURPOSE:** To easily and stably produce the color filter having a uniform density with various dyes of different spectral characteristics by subjecting a photosensitive agent layer which is provided on the surface of the light transparent substrate of the color filter and contains a prescribed compd. at a prescribed ratio in the compd. expressed by prescribed general formula to pattern exposing. **CONSTITUTION:** The photosensitive agent layer 12 provided on the surface of the light transparent substrate 11 contains the compd. expressed by formula I and/or the compd. expressed by formula II at  $1 \times 10^{-6}$ – $2 \times 10^{-3}$  molar ratio per mol of silver. The desired exposing parts 16 of this photosensitive agent layer 12 are subjected to pattern exposing by using a photomask 14. In formula I, Z denotes a heterocycle directly or indirectly having one kind of the group selected from a group consisting of -H, -SO<sub>3</sub>M<2>, -COOR<1>, -OH, and -NHR<2>; M<1> denotes a hydrogen atom, alkali metal or NH<sub>4</sub>. In formula II, Q denotes a nonmetallic atom group necessary to form a thiazole ring or benzothiazole ring together with a sulfur atom and nitrogen atom. X denotes an electron-withdrawing group; Y denotes a hydrogen atom, aliphatic group, etc.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-33103

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>G 02 B 5/20  
G 03 C 7/30

識別記号

101

庁内整理番号

7348-2H  
7915-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)2月2日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

## ⑮ 発明の名称 カラーフィルターの製造方法

⑯ 特願 昭63-184417

⑰ 出願 昭63(1988)7月23日

⑱ 発明者 望月義治 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑲ 発明者 岡内謙 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑳ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
 ㉑ 代理人 弁理士 福村直樹

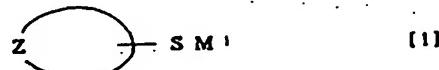
## 明細書

## 1. 発明の名称

カラーフィルターの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

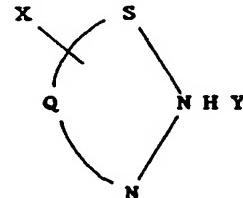
(1) 外式現像法を利用して色素を発色させるカラーフィルターの製造方法において、光透過性基板の表面に設けられると共に、下式[1]で示される化合物



【ただし、式中、Zは-H、-SO<sub>3</sub>、M<sup>2</sup>、-COOR<sup>1</sup>、-OHおよび-NHR<sup>2</sup>よりなる群から選択される少なくとも一種の基を直接にまたは間接に有する複素環を表わし【ただし、M<sup>2</sup>はそれぞれ水素原子、アルカリ金属またはNH<sub>4</sub>基を表わし、R<sup>1</sup>は炭素数1~6のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、-COR<sup>3</sup>または-SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>を表わす（ただし、R<sup>3</sup>は脂肪族基または芳香族基を表わす。）】】

を表わす。】】、M<sup>1</sup>は前記M<sup>2</sup>と同様の意味を表わし、また、M<sup>1</sup>とM<sup>2</sup>とは同一であっても相違していても良い。】

および／または下式[2]で示される化合物を、



【ただし、式中、Qは硫黄原子および窒素原子と共にチアゾール環またはベンジチアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Xは電子吸引基を表わし、Yは水素原子、脂肪族基、芳香族基、-CORまたは-SO<sub>2</sub>Rを表わす（ただし、Rは脂肪族基または芳香族基を表わす。）】

銀1モル当り1×10<sup>-6</sup>~2×10<sup>-3</sup>モルの割合で含有する感光樹脂をパターン露光することを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、カラーフィルターの製造方法に関する。

さらに詳しく言うと、本発明は、各分光吸収特性の異なる各々の色素の濃度において均一な色素濃度を保持することができると共に、カラーフィルター上の白抜け部の発生を抑制した、色再現性の良好なカラーフィルターの製造方法に関する。

## 【従来の技術および

## 【発明が解決しようとする課題】

従来、カラーフィルターの製造方法の一つに、外式現像法がある。

外式現像法は、たとえば特開昭55-6342号公報に記載されているように、支持体上に感光性ハロゲン化銀乳剤層を設けた写真材料の前記乳剤層に第一色目のパターン露光を行ない、次いで外式発色現像により第一色目の色素と銀とからなるパターンを形成せしめ、次にハロゲン化銀を含有す

度が前記第1の発色色素の発色濃度よりも低下し、甚だしい場合には発色せずに白抜けになってしまふ。

このような現象は第3の露光および外式発色現像処理以後においても生じる。

一般に、カラーディスプレー用のカラーフィルターは、再現された色と現実の色との差異が少なくなるような色再現性に優れていることが要求されるから、前述のようなエッヂ効果による発色色素における発色濃度の不均一性あるいは色抜け等の問題は極めて重大である。

本発明の目的は、発色濃度の均一な発色色素を有し、色抜けのないカラーフィルターの製造方法を提供することである。

さらに詳しく言うと、本発明の目的は、(1) 分光特性の異なる各々の色素において均一な発色濃度を有するカラーフィルターを製造することができ、(2) 液晶カラーディスプレー用のカラーフィルターとして使用した場合には色の再現性が非常に良好なカラーフィルターを製造することができ、

る未露光部に第二色目のパターン露光を行ない、外式発色現像により第二色目の色素と銀とからなるパターンを形成せしめ、さらに必要な第三色目以降の色素と銀とからなるパターンを形成せしめる同様の工程を繰返すことにより少なくとも二色のパターンを形成せしめ、最終の発色現像処理後に脱銀処理を行なうことによる、多色光学フィルターの製造法である。

しかしながら、前記外式現像法においては、所謂エッヂ効果により、発色色素の濃度が不均一になったり、場合によっては色抜けを生じると言いう重大な問題点がある。

すなわち、第1のパターン露光を行なった乳剤層を外式発色現像を行なうと、発色色素のエッヂ部分における発色濃度が他の部分の（たとえばその発色色素の中央部）発色濃度よりも高くなり、また、第1のパターン露光および外式発色現像を行なった第1の発色色素に隣接する部位に第2のパターン露光を行なって発色現像処理をすると、前記第1の発色色素に隣接する発色色素の発色濃

(3) 反応の制御や反応条件等を容易に設定することができて、しかも安定してカラーフィルターを製造することができる、等の数々の利点を有するカラーフィルターの製造方法を提供することである。

## 【前記課題を解決するための手段】

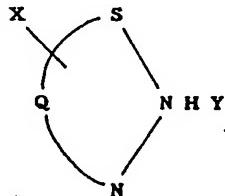
前記課題を解決するための本発明は、外式現像法を利用して色素を発色させるカラーフィルターの製造方法において、光透過性基板の上に設けられると共に、下式[1]で示される化合物



(ただし、式中、Zは-H、-SO<sub>3</sub>M<sup>2+</sup>、-COOR<sup>1</sup>、-OHおよび-NHR<sup>2</sup>よりなる群から選択される少なくとも一種の基を直接にまたは間接に有する複素環を表わす〔ただし、M<sup>2+</sup>はそれぞれ水素原子、アルカリ金属またはNH<sub>4</sub>基

を表わし、R<sup>1</sup>は炭素数1～6のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、-COR<sup>3</sup>または-SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>を表わす(ただし、R<sup>3</sup>は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表わす。)。]、M<sup>1</sup>は前記M<sup>2</sup>と同様の意味を表わし、また、M<sup>1</sup>とM<sup>2</sup>とは同一であっても相違していても良い。)

および/または下式[2]で示される化合物を、



[ただし、式中、Qは硫黄原子および窒素原子と共にチアゾール環またはベンジチアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Xは電子吸引基を表わし、Yは水素原子、脂肪族基、芳香族基、-COR<sup>3</sup>または-SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>を表わす(ただし、R<sup>3</sup>は脂肪族基または芳香族基を表わす。)]

などの高分子化合物、ガラス(例、ホウケイガラスなど)、石英およびサファイアなどの無機物質などを挙げることができる。光透過性基板は、上記の素材を用いて、板状、シート状あるいはフィルム状などの形態で使用いることができる。

光透過性基板の厚さは、用途および材質に合せて適宜に設定することができるが、通常は、0.5μm～10mmの範囲内にある。特に液晶カラーディスプレー用として例えばガラスを用いる場合には、0.3～2mmの範囲内の厚さの光透過性基板を用いるのがよい。

基板は、光透過性であることが必要であり、したがって、本発明においては、透明基板は勿論、半透明基板をも用いることができる。

#### (A-1) 下引層

本発明に関する前記光透過性基板上には、直接感光剤層を設置することもできるが、感光剤層と基板との接着力を補強するために下引層を介して感光剤層を設けることもできる。

下引層を設ける場合、この層を形成する素材と

]

第1モル当り $1 \times 10^{-4}$ ～ $2 \times 10^{-3}$ モルの割合で含有する感光剤層をパターン露光することを特徴とするカラーフィルターの製造方法である。

本発明の方法においては、光透過性基板と、この基板の上に設けられた感光剤層とを有するハロゲン化銀感光材料をパターン露光し、その後、パターン露光部分を、カプラーおよび現像主剤を有する発色現像液に浸漬して現像、発色させてカラーフィルターを製造する。

#### (A) 光透過性基板

本発明の製造方法における光透過性基板は、液晶カラーディスプレーなどの組立の際には、蒸着工程などカラーフィルターが高温にさらされることがあるので、基板の素材としては、良好な耐熱性を有するものが好ましい。

このような光透過性基板を構成する素材の例としては、ポリエチレンテレフィタレート、ポリスチレン、ポリカーボネートおよび酢酸セルロース

としては、たとえば、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、セルロース誘導体、澱粉誘導体、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸共重合体およびポリアクリルアミドを挙げることができる。下引層は、カラーフィルタの分光特性を考慮すると薄いことが好ましく、通常は、1μm以下(好ましくは0.05～0.5μmの範囲内)にする。

#### (A-2) バッキング層(アンチハレーション層)

また、本発明においては、光透過性基板の感光剤層を設けた面とは反対側の表面には、アンチハレーション用のバッキング層を設けるのが好ましい。

バッキング層には、非拡散性の染料または顔料を含有せしめるのが好ましい。

この非拡散性の染料または顔料は、バッキング層において親水性コロイド中に分散された状態になっているのが好ましい。

またこの非拡散性の染料または顔料は、感光剤層の現像処理中に処理液中に溶出しないもの、特

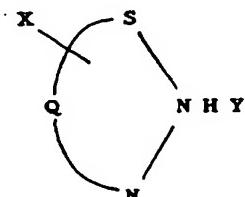
にアルカリ液中に溶出しない染料であるのが好ましい。特公昭49-37853号および特公昭37-16807号公報に記載の銀塩色素漂白法による処理をする場合には、酸液中にも溶出せず、かつ着色しない染料であるのが好ましい。

好ましい非拡散性の染料または顔料の分光吸収特性は使用するハロゲン化銀乳剤の分光吸収特性に応じて異なるので一概に規定することができないが、増感色素による分光増感を施していないハロゲン化銀乳剤を使用する場合には、500 nm以下の光を吸収する非拡散性の染料または顔料が好ましい。

非拡散性の顔料として、たとえばカーボンブラックを好適に使用することができる。

バッキング層における非拡散性の染料または顔料の使用量は、通常、光透過性基板の100 dm<sup>2</sup>当たり0.1 mg以上であるのが好ましく、1~50 mgであるのが特に好ましい。

前記バッキング層には、紫外線吸収剤を含めても良い。



前記式[1]において、Zは-H、-SO<sub>3</sub>M<sup>2+</sup>、-COOR'、-OHおよび-NHR'よりなる群から選択される少なくとも一種の基を直接にまたは間接に有する複素環を表わす。

前記複素環としては、たとえば、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、セレナゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、ペンタゾール環、ピリミジン環、チアシン環、トリアシン環、およびチオジアジン環等、ならびに他の複素環および/または他の複素環と結合した環、たとえば、ベンゾチアゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンツイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトオキサゾール

この紫外線吸収剤は、バスフ社製のUVINUL MS-10あるいはチバガイギー社製のTIN UVIN P等として商業的に容易に入手することができる。

前記非拡散性の染料または顔料や前記紫外線吸収剤等は、公知の溶媒に溶解した後に、界面活性剤含有のゼラチン水溶液と混合し、次いで攪拌し、ホモジナイザー等により分散・乳化してから、親水性コロイドバッキング層用樹脂組成物中に添加して使用される。

#### (B) 感光剤層

本発明で重要なことは、感光剤層中に特定の化合物を特定の割合で含有することである。

ここで前記特定の化合物とは、下に示す式[1]で示される化合物および/または式[2]で示される化合物である。



[1]

即、トリアザインドリジン環、ジアザインドリジン環、およびテトラアザインドリジン環等を挙げることができる。

これらの中で、イミダゾール環、テトラゾール環、ベンツイミダゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、およびトリアゾール環等が好ましく、特に、テトラゾール環、およびトリアゾール環が好ましい。

前記式[1]において、Zで表わされる環に結合する-SO<sub>3</sub>M<sup>2+</sup>におけるM<sup>2+</sup>は、水素原子、アルカリ金属または-NH<sub>2</sub>基を表わし、Zで表わされる環に結合する-COOR'におけるR'は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基を表わし、Zで表わされる環に結合する-NHR'におけるR'は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、-COR'または-SO<sub>2</sub>R'を表わす。

前記R'は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表わす。

ここで、R'で表わされる脂肪族基は、置換基

を有していても良く、好適な具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、およびヘキシル基等の、炭素数が1～8（好ましくは1～6）である直鎖状または分岐状のアルキル基；アリル基およびブテニル基等の、炭素数が3～8（好ましくは3～4）であるアルケニル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、およびシクロヘキシル基等の、炭素数が3～8（好ましくは5～8）であるシクロアルキル基等を挙げることができる。

前記R'で表わされる芳香族は、置換基を有していても良く、好適な具体例として、フェニル基、およびナフチル基等のアリール基を挙げることができる。

前記脂肪族基および芳香族基が有していても良い置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシカルボニル基、ア

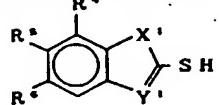
リールオキシカルボニル基、および複素環等を挙げができる。

前記式[1]において、M'は前記M<sup>2</sup>と同様の意味を表わす。

前記式[1]で表わされる化合物の具体例を第1表～第4表に示す。

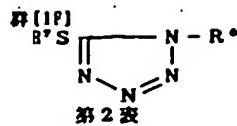
(以下、余白)

群[1A]、[1B]、[1C]、[1D]、[1E]

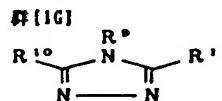


第1表

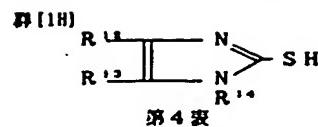
化合物	-X <sup>1-</sup>	-Y <sup>1-</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	R <sup>c</sup>
1A-1	NH	N	H	H	H
1A-2	NH	N	-SO <sub>3</sub> Na	H	H
1A-3	NH	N	H	H	-COOH
1A-4	NH	N	H	H	-COOCH <sub>3</sub>
1A-5	NH	N	-COOH	H	H
1A-6	NH	N	-COOCH <sub>3</sub>	H	-OH
1A-7	NH	N	H	H	-NH <sub>2</sub>
1A-8	NH	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1A-9	NH	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1A-10	NH	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1A-11	NH	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1B-1	S	N	H	H	H
1B-2	SS	N	H	H	-COOH
1B-3	SSS	N	H	H	-COOCH <sub>3</sub>
1B-4	SSS	N	H	H	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1B-5	SSS	N	H	H	-OH
1B-6	SSS	N	H	H	-NH <sub>2</sub>
1B-7	SSS	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1B-8	SSS	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1B-9	S	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1C-1	O	N	H	H	H
1C-2	OO	N	H	H	-COOH
1C-3	OOO	N	H	H	-COOCH <sub>3</sub>
1C-4	OOO	N	H	H	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1C-5	OOO	N	H	H	-COOK
1C-6	OOO	N	H	H	-OH
1C-7	OOO	N	H	H	-NH <sub>2</sub>
1C-8	OOO	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1C-9	OO	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1C-10	O	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1D-1	Se	N	H	H	H
1D-2	Se	N	H	H	-COOH
1D-3	Se	N	H	H	-COOCH <sub>3</sub>
1D-4	Se	N	H	H	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1D-5	Se	N	H	H	-COOK
1D-6	Se	N	H	H	-OH
1D-7	Se	N	H	H	-NH <sub>2</sub>
1D-8	Se	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1D-9	Se	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1D-10	Se	N	H	H	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1E-1	N	NH	H	-COOH	-CH <sub>3</sub>
1E-2	N	NH	H	-COOH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1E-3	N	NH	H	-COOH	-CH <sub>3</sub>



化合物	- R'	- R*
IF-1	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH
IF-2	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>
IF-3	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
IF-4	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
IF-5	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
IF-6	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOK
IF-7	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>
IF-8	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
IF-9	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> Na
IF-10	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
IF-11	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
IF-12	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
IF-13	NH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>



化合物	- R'	- R*	- R'
IG-1	-NH <sub>2</sub>	-H	-SH
IG-2	-NH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SH
IG-3	-NH <sub>2</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-SH
IG-4	-H	-NH <sub>2</sub>	-SH
IG-5	-NH <sub>2</sub>	-SH	-SH
IG-6	-H	-NHCOCH <sub>3</sub>	-SH
IG-7	-H	-NHCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-SH
IG-8	-H	-NHCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-SH
IG-9	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> Na	-CH <sub>3</sub>	-SNa
IG-10	-H	-NS	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>



化合物	- R'	- R*	- R'
IG-1	H	H	-COOH
IG-2	H	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH
IG-3	H	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH
IG-4	H	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH
IG-5	H	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>3</sub>
IG-6	H	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH
IG-7	-CH <sub>3</sub>	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH
IG-8	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH
IG-9	H	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH
IG-10	H	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH
IG-11	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H
IG-12	-COOH	H	H
IG-13	-CONH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	H
IG-14	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	H	H

前記式[1]にて示される化合物は、たとえば、米国特許第3,266,897号、および英国特許第1275701号の明細書に記載された方法、および、アル・ジー・ダベンコ、ヴィー・ディー・パンチエンコ(R.G.Dubenko,V.D.Panchenko)「キム・ゲテオツイイキ・ソディン・エスピー：アゾツ・オデーヴ・ザシー・ゲテロツイイキ」(Khim.Getevo-Tsuiki Soedin.Sb-1:Azots. odev. Zhaschie Geterotsuiky)199~201(1967)、ケイ・ホットマン(K. Holmann)「ザ・ケミストリィ・オブ・ヘテロサイクリック・コンパウンズ、イミダゾール・アンド・イツ・デリヴァティブズ」(The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Imidazole and Derivatives)インターナイエンス(Interscience)社刊、パート-1 184(1953)等に記載の方法に従って製造することができる。

次に式[2]で示される化合物について説明する。

前記式[2]において、Qで示される非金属原子群は、硫黄原子および窒素原子と共にチアゾール

環またはベンゾチアゾール環を形成するのに必要な原子群である。

このチアゾール環またはベンゾチアゾール環のベンゼン核には、Xで示される電子吸引基を置換していることが重要である。

この電子吸引基の好適例として、ハログン原子、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、カルボキシル基およびチオシアナト基を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、ニトロ基である。

式[2]中におけるYにより、あるいはYが-CORまたは-SO<sub>2</sub>RであるときのRにより示される脂肪族基は置換基を有していても良い。前記脂肪族基の具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、およびヘキシル基等の、炭素数が1~8(好ましくは1~6)である直鎖状または分岐状のアルキル基；アリル基およびブチニル基等の、炭素数が3~8(好ましくは3~4)であるアルケニル基；シクロプロピル基、シクロベンチル基、およびシクロヘキシル基

等の、炭素数が3~8(好ましくは5~6)であるシクロアルキル基等を挙げることができる。

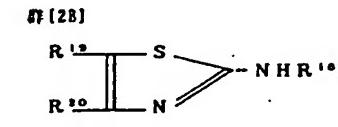
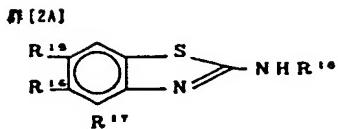
式[2]中におけるYにより、あるいはYが-CORまたは-SO<sub>2</sub>RであるときのRにより示される芳香族基は、置換基を有していても良い。前記芳香族基の具体例として、フェニル基、およびナフチル基等のアリール基を挙げができる。

前記脂肪族基および芳香族基が有していても良い置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、および複素環等を挙げができる。

前記式[2]で表わされる化合物の具体例を第5表～第6表に示す。なお、第5表および第6表に示す化合物はほんの一例であって、本発明における式[2]にて示される化合物はこれらに限定され

るものではない。

(以下、余白)



第6表

化合物	R <sup>19</sup>	R <sup>20</sup>
2B-1	-Br	H
2B-2	H	-COOH
2B-3	-NO <sub>2</sub>	H

第5表

化合物	R <sup>19</sup>	R <sup>20</sup>	R <sup>1*</sup>	R <sup>10</sup>
2A-1	-Br		H	H
2A-2	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-3	-CN		H	H
2A-4	-SCN		H	H
2A-5	-SCF <sub>3</sub>		H	H
2A-6	-CF <sub>3</sub>		H	H
2A-7	-COOH		H	H
2A-8	-COCH <sub>3</sub>		H	H
2A-9	-CONH <sub>2</sub>		H	H
2A-10	-NHCO-		H	H
2A-11	-NHCOCH <sub>3</sub>		H	H
2A-12	-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		H	H
2A-13				
2A-14	-SO <sub>2</sub> -	—NH <sub>2</sub>	H	H
2A-15	-SO <sub>2</sub> -	—NO <sub>2</sub>	H	H
2A-16	H		-COOH	H
2A-17	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-18	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-19	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-20	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-21	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-22	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-23	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-24	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-25	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-26	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-27	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-28	-NO <sub>2</sub>		H	H
2A-29	-NO <sub>2</sub>		H	H

前記式[2]にて示される化合物は、たとえば、米国特許第2,573,641号、同第2,573,656号、および同第2,573,657号の明細書に記載された方法、あるいは、バイルシュタイン・ハンドブック・デル・イオーガニッشن・ヒュミー (Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie), 27巻(2), 232ページに記載の方法に準じた方法等により製造することができる。

本発明においては、感光剤層に、前記式[1]で示される化合物の一種単独を含ましめても良いし、またその二種以上を含ましめても良いし、また、前記式[2]で示される化合物の一種単独を含ましめても良いし、またその二種以上を含ましめても良い。さらには、感光剤層に、前記式[1]で示される化合物の少なくとも一種と、前記式[2]で示される化合物の少なくとも一種とを含ましめても良い。

前記式[1]にて示される化合物および前記式[2]にて示される化合物の使用量は、感光剤層中の量1モル当り、 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-3}$ モル、好ま

る。

感光剤層における水溶性結合剤としては、通常のものを使用することができる。本発明で用いることができる水溶性結合剤の例としては、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、セルロース誘導体、澱粉誘導体、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸共重合体およびポリアクリルアミドを挙げることができる。これらは、単独あるいは組み合わせて使用することができる。特に本発明においては、水溶性結合剤としてゼラチンが好ましい。

感光剤層は、上記のハロゲン化銀と水溶性結合剤を、1:6~8:1の範囲内の重量比で含むものであることが望ましい。

さらにまた、本発明においては、前記ハロゲン化銀を水溶性結合剤中に分散してなる公知のハロゲン化銀乳剤と、前記式[1]にて示される化合物および/または前記式[2]にて示される化合物とから感光剤層を調製することもできる。

しくは $5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。前記式[1]にて示される化合物および前記式[2]にて示される化合物を併用する場合においても、その合計量が前記範囲内にあることを要する。

前記使用量が $1 \times 10^{-6}$ モルよりも少ないとには、ハロゲン化銀乳剤にカブリを生じ、その結果としてカラーフィルターの製造後に色漏りを生じると言う不都合を生じ、前記使用量が $2 \times 10^{-3}$ モルよりも多いときには、発色色素の濃度が不均一になったり、白抜けを部分を生じると言う不都合を生じる。

本発明における感光剤層は、前記特定の化合物を含む外に、水溶性結合剤中にハロゲン化銀を分散している。

感光剤層におけるハロゲン化銀としては、特に制限がなく、たとえば、塩化銀、ヨウ化銀、臭化銀、塩ヨウ化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀および塩ヨウ臭化銀を挙げることができる。これ等は単独であるかは組み合わせて使用することができる

この場合、前記ハロゲン化銀乳剤として、ハロゲン化銀の平均粒子サイズが $0.1 \mu\text{m}$ 以下の所謂リップマン乳剤を使用するのが好ましい。カラーフィルターの分光特性をさらに向上させることができるのである。

なお、本発明における感光剤層は、外式現像法における感光材料の感光剤層に通常含まれている添加剤を含んでいてもよい。

本発明における感光剤層は、水溶性結合剤と前記ハロゲン化銀と前記式[1]にて示される化合物及び/または前記式[2]にて示される化合物とを有するハロゲン化銀乳剤を前記光透過性基板の表面に塗布することにより形成することができる。

前記ハロゲン化銀乳剤は、水溶性結合剤と前記ハロゲン化銀と前記式[1]にて示される化合物及び/または前記式[2]にて示される化合物とを一度に混合して調整しても良いが、水溶性結合剤と前記ハロゲン化銀とを混合してから充分に化学熟成し、その後に前記式[1]にて示される化合物及

び／または前記式(2)にて示される化合物を配合して固定するのが好ましい。

前記ハロゲン化銀乳剤の光透明基板表面への塗布法としては特に制限がない。

かくして形成される前記感光剤層の厚さは、通常、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内である。

感光剤層の厚さが $0.3 \mu\text{m}$ に満たないときには、色度が充分に発色しないことがあり、また、 $10 \mu\text{m}$ より厚くすると、光の透過性が低下してカラーフィルターの透明度が低下することがある。

特に、本発明においては、感光剤層の厚さを $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲内にすることにより、得られるカラーフィルターの分光特性が向上する傾向がある。

#### (C) カラーフィルターの製造

本発明では、前記光透過性基板の上に形成した前記感光剤層をパターン露光し、次いでカブラーおよび現像主薬を有する現像液で露光部分を現像することにより発色させる。

組み合わせ等を考慮して適宜に選択される。

現像主薬の使用量は、通常の場合、現像液1L中にに対して $0.1 \sim 10 \text{ g}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 7 \text{ g}$ であり、特に好ましくは $1 \sim 5 \text{ g}$ である。現像主薬の含有量が $0.1 \text{ g}$ より少ないと、有効に現像を行なえないことがあり、また、 $10 \text{ g}$ より多く用いても、現像性の著しい向上は見られないばかりでなく、現像主薬の種類によっては、充分に溶解しないことがある。

このような範囲内に現像主薬の配合量を設定することにより、通常の温度での現像時間を例えば $1 \sim 10$ 分の短時間にすることができる（作業性の向上）、さらに、発色性が向上する。

カブラーには、発色する波長の相違により、マゼンタ発色カブラー、シアン発色カブラーおよびイエロー発色カブラーがある。そして、本発明において、このうちの二種類以上の異なる発色を示すカラー発色カブラーを組み合わせることができる。

これらカラー発色カブラーの組み合わせは、カ

#### (C-1) 現像液

本発明で用いる現像液は、現像主薬とカブラーとを含有する。

現像主薬としては、現像液中に分散もしくは溶解可能なものであれば特に限定することなく使用することができる。

本発明で用いることができる現像主薬としては、「The Theory of Photographic Process 3rd Edition, C.E.K.Nees and J.T.James著, 293~298頁」に記載された化合物を挙げることができ、この具体的な例としては、4-アミノ-3-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アニリン硫酸塩、N-エチル-N-メトキシエチル-3-メチル-p-フェニレンジアミン/P-トルエンスルホン酸塩、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(2-メチルスルホニアミドエチル)アニリン・硫酸塩・水和物、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン硫酸塩、および、N,N-ジエチル-3-メチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩等を挙げることができる。

前記現像主薬は、通常、カブラーの種類および

ラーフィルターの有色部に現れる色が減色混合により発現するから、マゼンタ発色カブラーとシアン発色カブラーとを組み合わせることにより、青色発色現像液が得られ、イエロー発色カブラーとシアン発色カブラーとを組み合わせることにより緑色発色現像液が得られ、マゼンタ発色カブラーとイエロー発色カブラーとを組み合わせることにより赤色発色現像液が得られる。そして、マゼンタ発色カブラー、シアン発色カブラーおよびイエロー発色カブラーを合わせることにより黒色発色現像液が得られる。

本発明におけるカブラーとしては、現像液中に添加して、少なくとも一部が現像液中に溶解した状態で使用される公知の外式カブラーを使用することができる。

前記カブラーのうち、イエロー発色カブラーとして、開環ケトメチレン化合物（例、2-(p-カルボキシフェノキシ)-2-ビヴァロイル-2',4'-ジクロロアセトアニリドなどのアシルアセトアニリド）を挙げることができ、さらに、米国特許3,510,

306 号、同3,619,189 号、特公昭40-33775号および同44-3664 号などの各公報に記載されたものも本発明の範囲に含めることができる。

マゼンタ発色カプラーとしては、活性メチレン化合物（例、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-(p-ニトロアニリノ)-2-ピラゾリノ-5-オンなどのヒドラゾン類およびシアノアセトアニリド類）を挙げることができ、さらに、ドイツ特許公開(0 LS) 第2,016,587 号、本国特許第3,152,896 号、同3,615,502 号および特公昭44-133111 号などの各公報に記載されたものも本発明の範囲に含めることができる。

シアン発色カプラーとしては、フェノール化合物（例、2-アセトアミド-4,6-ジクロロ-5-メチルフェノール）あるいはナフトール化合物（例、N-(O-アセトアミドフェノエチル)-2-ヒドロキシ-2-ナフトアミド）を挙げることができ、また、本国特許第3,002,836 号、同3,542,552 号および英国特許第1,062,190 号等の各公報に記載されているものも本発明の範囲に含めることができる。

考慮して適宜に設定することができる。たとえば、シアン発色カプラーとマゼンタ発色カプラーとを組み合わせる場合には、両者を重量比で、通常は1:9~7:3（好ましくは1:9~4:6）の範囲内にする。また、シアン発色カプラーとイエロー発色カプラーとを組み合わせる場合には、両者を重量比で、通常は1:9~7:3（好ましくは1:9~4:6）の範囲内にする。さらに、マゼンタ発色カプラーとイエロー発色カプラーとを組み合わせる場合には、両者を重量比で、通常は9:1~8:2（好ましくは8:2~6:4）の範囲内にする。そして、発色カプラーとマゼンタ発色カプラーとイエロー発色カプラーとの三者を組み合わせる場合には、三者をほぼ同量づつ配合するのが好ましい。

また、本発明に関わるカラーフィルター用現像液中におけるカプラーと現像主葉との配合重量比は、カラー発色カプラーおよび現像主葉の種類および含有率などを考慮して適宜に設定することができるが、通常は、カプラーおよび現像主葉の配

合重量比を、1:9~9:1の範囲内にする。

なお、本発明で使用することができるカラー発色カプラーについては、上記のものの他、シーエー・ティー・ケー・メースおよびジェイ・ティー・ジェイムス(C.E.K.Mees and J.T.James)「ザ セオリィ オブ フォトグラフィック プロセス 第3版、第17章」(The Theory of Photographic Process 3rd Edition, Chapter 17), 382~395 頁に記載されているものを使用することもできる。

現像液におけるカプラーの含有量は、現像液1Lに対して通常は、0.5~20g の範囲内である。0.5gより少ないと、充分に発色しないことがあり、他方、20gより多く用いた場合には、所謂カブリが発生することがある。カブリの含有量が特に1~10gの範囲内であると、色調りが少なく分光特性の良好なカラーフィルターを製造することができる。

本発明に関わるカラーフィルター用現像液中における異なる発色を示すカラー発色カプラーの配合比率は、用いるカラー発色カプラーの発色性を

考慮して適宜に設定することができる。たとえば、シアン発色カプラーとマゼンタ発色カプラーとを組み合わせる場合には、両者を重量比で、通常は1:9~7:3（好ましくは1:9~4:6）の範囲内にする。また、シアン発色カプラーとイエロー発色カプラーとを組み合わせる場合には、両者を重量比で、通常は1:9~7:3（好ましくは1:9~4:6）の範囲内にする。さらに、マゼンタ発色カプラーとイエロー発色カプラーとを組み合わせる場合には、両者を重量比で、通常は9:1~8:2（好ましくは8:2~6:4）の範囲内にする。そして、発色カプラーとマゼンタ発色カプラーとイエロー発色カプラーとの三者を組み合わせる場合には、三者をほぼ同量づつ配合するのが好ましい。

また、本発明に関わるカラーフィルター用現像液中におけるカプラーと現像主葉との配合重量比は、カラー発色カプラーおよび現像主葉の種類および含有率などを考慮して適宜に設定することができるが、通常は、カプラーおよび現像主葉の配

合重量比を、1:9~9:1の範囲内にする。

なお、本発明における現像液は、保恒剤（例、亜硫酸ナトリウム、ジエチルヒドロキシルアミン）、促進剤（例、水酸化ナトリウムなどのアルカリ剤）、調節剤（例、臭化カリウム、ヨウ化カリウム）、助剤（例、ポリエチレングリコールなどの水質調整剤、シトラシン酸、イミダゾール誘導体等の色調剤）などの、通常の外式現像液に含まれる添加剤を含んでいても良い。

現像液は、上記の成分を水に溶解することにより調製することができる。

なお、現像液は、通常の使用温度（例えば、10~40°C）におけるpH値が9.0~13.0の範囲内になるように水酸化ナトリウムなどを用いて、pH値を調整してから使用される。

#### (C-2) パターン露光および現像

感光剤層のパターン露光および露光部分の現像は次のようにして行なわれる。

まず、前記感光剤層をパターン露光する（第一の露光）。

パターン露光は、通常の方法により行なうことができる。たとえば、第1図に示すように光透過性基板11上に形成された感光剤層12上にフォトマスク14を配置し、フォトマスク14の上方から光を照射することにより、フォトマスク14に設けられている開口部15に対応する感光剤層の露光予定部分16を選択的に露光する。

カラーフィルターにおける露光予定部分16の大きさ、すなわちフォトマスクの開口部15の大きさは、得られるカラーフィルターの用途に合せて適宜に設定することができる。ただし、露光に用いる構成の波長よりも開口部15の幅が狭いと有効に露光を行なうことができないので、開口部15の幅をこの波長よりも広くする。ハロゲン化銀は、340～420nmの範囲内の光に対して有効な感光性を有しているので、開口部15の幅は、340nm以上であり、さらに、カラーフィルターとしての用途を考慮すると、1μm以上にするのが好ましい。また、液晶ディスプレー用のカラーフィルターの場合には、赤色、青色及び緑色に現像された各有

現像条件としては、通常の写真技術における外式現像法におけるのとほぼ同様であり、たとえば、現像温度は、通常、10～40°Cであり、現像時間は、通常、0.5～30分間である。

第一の露光部分の現像を行なった後、水洗し、通常、光透過性基板上の感光剤層を漂白液または黑白現像液に浸漬して二回目以降の現像に伴なう第一現像部への色渋りを防止し、次いで、水洗し、乾燥させる。

かくして、感光剤層における第一の露光部分が、現像液に応じた色を有する第一の有色部になる。

次いで、たとえば、前記第一の有色部に隣接する未露光部分を第一の露光と同様の方法によりパターン露光し、次いで、第一の工程で用いた以外の現像液で現像する。さらに、所望により漂白液または黑白現像液への浸漬、水洗及び乾燥などの工程を経ることにより、第二の有色部を形成する。

同様に、第二の有色部に隣接する未露光部分を

色部の加色混合作用によって、有効に色再現を行なわせるためには、開口部25の幅は1,000μm以下（特に500μm以下）であることが望ましい。

本発明のカラーフィルターの製造方法における露光時間および光量等の他の条件については、通常の条件に従うことができる。

第一のパターン露光を行なった後、前記現像液により露光部分の第一の現像を行なう。たとえば、カプラーとして、シアン発色カプラーとマゼンタ発色カプラーとを含む現像液（青色現像液）で現像を行なうことにより、露光部分は、青色に発色する。また、シアン発色カプラーとイエロー発色カプラーとを含む現像液（緑色現像液）を用いることにより、露光部分は緑色に現像される。さらに、マゼンタ発色カプラーとイエロー発色カプラーとを含む現像液（赤色現像液）を用いることにより、露光部分は赤色に現像される。

第一の露光部は、上記の青色現像液、緑色現像液および赤色現像液のいずれの現像液を用いて現像してもよい。

パターン露光し、上記第一および第二の工程で用いた以外の現像液で現像を行なうことにより第三の有色部を形成する。

こうして第一乃至第三の有色部を形成した後、通常は、感光剤層中の銀成分を除去する工程（漂白工程）とハロゲン化銀を除去する工程とに付し、第一～第三の有色部を定着させる。

このようにして、第2図に示すように、光透過性支持体31上に赤色(R)、青色(B)及び緑色(G)の光透過性の有色部22の形成されたカラーフィルターが製造される。

さらに、本発明においては、第3図に示すように光透過性支持体31上に赤色(R)、青色(B)および緑色(G)の光透過性の有色部32を間隙を設けて形成した後、この間隙をパターン露光し、シアン発色カプラー、マゼンタ発色カプラーおよびイエロー発色カプラーを含む現像液で現像を行なうことにより、有色部32の赤色部(R)、青色部(B)および緑色部(G)それぞれの間隙に光非透過性区画部（ブラックストライプ）33を形成することもで

きる。

以上に詳述した現像法は外式現像法によるものであるが、本発明においては、外式現像法と銀塩色素漂白法との組み合わせにより現像を行なっても良い。

銀塩色素漂白法を組み合わせる場合、特公昭49-17,853号、同37-16,807号等に示す銀塩色素漂白法に基づく色素を、あらかじめ感光剤層中に入れておく。第2図に示すようなカラー・フィルターを製造する場合には、例えば前述の色素がシアントラスルホン酸ナトリウムの場合は、現像液中のカプラーは、各々、マゼンタ・カプラー、イエローカプラーのみを用いて、青色(B)および緑色(G)の光透過性部を作成する。赤色(R)の光透過性部は、マゼンタおよびイエロー・カプラーを用いて発色させた後、この部位をパターン露光し、その後に、前記公報に示す方法でシアントラスルホン酸ナトリウムを消色する。

ともあれ、以上のようにして製造したカラー・フィルターは、第4図に示すような液晶カラーディスプレー用のカラー・フィルターとして有効に使

用される。すなわち、第4図に示すように、偏光板48a,48bによって、カラー・フィルター43と電極48a,48bによって制御される液晶47とを挟むようにカラー・フィルターを配置することにより液晶ディスプレーのカラー・フィルターとして使用することができる。

さらに、従来から使用されている撮像管などのカラー・フィルターとしても有効に使用することもできる。

(以下、余白)

#### 【実施例】

##### (実施例、比較例)

###### - 白色現像液の調製 -

以下に記載する青色発色現像液組成物を800mLの水に溶解した後、さらに水を加えて全量を1Lにして、青色発色現像液を調製した。

###### 青色発色現像液組成

現像主剤 ..... 1.86g

[4-アミノ-3-メチル-N-エチ

ル-N-(ヒドロキシエチル)アニリ

ン硫酸塩

シアントラスルホン酸ナトリウム ..... 0.87g

[N-(O-アセトアミドフェニ

ル)-1-ヒドロキシ-2-ナフトアミ

ド]

マゼンタ発色カプラー ..... 1.07g

[1-(2,4,6-トリクロロフェニ

ル)-3-(p-ニトロアニリノ)-2-ビ

ラゾリン-5-オム]

ニトリロトリメチレンスルホン酸 ..... 3.00mL

無水硫酸ナトリウム	.....	6.66g
0.1%ヨウ化カリウム水溶液	.....	11.00mL
無水臭化ナトリウム	.....	0.86g
6-ニトロベンツイミダゾール	.....	0.02g
亜硫酸ナトリウム	.....	20.00g
ヘキシレンジリコール	.....	5.00mL
ポリエチレンジリコール	.....	0.50mL
ジエチルヒドロキシルアミン	.....	0.27mL
ハイドロキノンモノスルホン酸	.....	0.10g
ターシャリーブチルアミノボラン	.....	0.07g
チオシアントラスルホン酸ナトリウム	.....	1.00g
無水炭酸ナトリウム	.....	16.67g
無水炭酸水素ナトリウム	.....	4.00g

なお、上記の青色発色現像液に水酸化ナトリウムを添加して、27°CにおけるpH値が12.0になるように調整した。

次いで、以下に記載する緑色発色現像液組成物800mLの水に溶解した後、さらに水を加えて全量を1Lにして、緑色発色現像液を調製した。

緑色発色現像液組成

現像主薬	.....	2.03 g
[ N-エチル-N-メトキシエチル -3-メチル-p-フェニレンフアミ ン/p-トルエンスルホン酸塩 ]		
シアノ発色カブラー	.....	1.95 g
[ N-(O-アセトアミドフェネチ ル)-1-ヒドロキシ-2-ナフトアミ ン ]		
イエロー発色カブラー	.....	0.83 g
[ 2-(p-カルボキシフェノキ シ)-2-ビヴァロイル-2',4'-ジク ロアセトアニリド ]		
ニトリロトリメチレンスルホン酸	.....	3.00 m l
無水硫酸ナトリウム	.....	10.00 g
0.1%ヨウ化カリウム水溶液	.....	10.00 m l
無水臭化ナトリウム	.....	0.93 g
6-ニトロベンツイミダゾール	.....	0.07 g
亜硫酸ナトリウム	.....	20.00 g
ヘキシレングリコール	.....	5.00 m l
イエロー発色カブラー	.....	0.83 g
[ 2-(p-カルボキシフェノキ シ)-2-ビヴァロイル-2',4'-ジク ロアセトアニリド ]		
ニトリロトリメチレンスルホン酸	.....	3.00 m l
無水硫酸ナトリウム	.....	5.56 g
0.1%ヨウ化カリウム水溶液	.....	12.33 m l
無水臭化ナトリウム	.....	0.74 g
6-ニトロベンツイミダゾール	.....	0.02 g
シトラジン酸	.....	1.50 g
ターシャリーブチルアミノボラン	.....	0.07 g
亜硫酸ナトリウム	.....	13.30 g
ヘキシレングリコール	.....	5.00 m l
ポリエチレングリコール	.....	0.85 m l
ジエチルヒドロキシアルアミン	.....	0.17 m l
ハイドロキノンモノスルホン酸	.....	0.10 g
無水炭酸ナトリウム	.....	18.67 g
無水炭酸水素ナトリウム	.....	4.00 g

なお、上記の赤色発色現像液に水酸化ナトリウムを添加して、27°CにおけるpH値が10.5になる

ポリエチレングリコール	.....	1.50 m l
ジエチルヒドロキシアルアミン	.....	0.73 m l
ハイドロキノンモノスルホン酸	.....	0.20 g

なお、上記の緑色発色現像液に水酸化ナトリウムを添加して、27°CにおけるpH値が12.0になるように調整した。

同様にして、以下に記載する赤色発色現像液組成物 800m lの水に溶解した後、さらに水を加えて全量を1lにして、赤色発色現像液を調製した。

赤色発色現像液組成

現像主薬	.....	3.07 g
[ 4-アミノ-3-メチル-N-エチ ル-1-(2-メチルスルホニアミド エチル)-アニリン硫酸塩・水和 物 ]		
マゼンタ発色カブラー	.....	1.07 g

[ 1-(2,4,6-トリクロロフェニ  
ル)-3-(p-ニトロアニリノ)-2-ビ  
ラゾリン-5-オウ ]

ように調整した。

-黑白現像液の調製-

以下に記載する黑白現像液組成物に水を加えて1lにして、黑白現像液を調製した。

黑白現像液組成

EDTA-2Na塩	.....	1 g
[ EDTA : エチレンジアミンテトラ酢酸 ]		
亜硫酸ナトリウム	.....	60 g
ハイドロキノン	.....	10 g
水酸化カリウム(48%水溶液)	.....	5 c c
ジエチレングリコール	.....	2.0 g
ジメドン	.....	0.7 g
炭酸ナトリウム	.....	20 g
臭化カリウム	.....	9 g
チアジゾール	.....	0.05 g

-漂白液の調製-

以下に記載する漂白液組成物に水を加えて1lにして、漂白液を調製した。

漂白液組成

エチレンジアミン四酢酸鉄

アンモニウム塩 ..... 100 g  
エチレンジアミン四酢酸

2 アンモニウム塩 ..... 10.0 g  
臭化アンモニウム ..... 150.0 g  
冰酢酸 ..... 10.0 ml

なお、上記の漂白液にアンモニア水を添加して、25°CにおけるPH値が6.0になるように調製した。

#### - 定着液の調製 -

以下に記載する漂白液組成物に水を加えて1 lにして、定着液を調製した。

#### 定着液組成

チオ硫酸アンモニウム塩 ..... 175.0 g  
無水亜硫酸ナトリウム ..... 8.5 g  
メタ亜硫酸ナトリウム ..... 2.3 g

なお、上記の定着液に酢酸を添加して、25°CにおけるPH値が6.0になるように調製した。

#### - バッキング層の調製 -

ゼラチン水溶液に、下記化合物(Y-1)を含有する分散液を添加し、次いで下記化合物(H-1)および

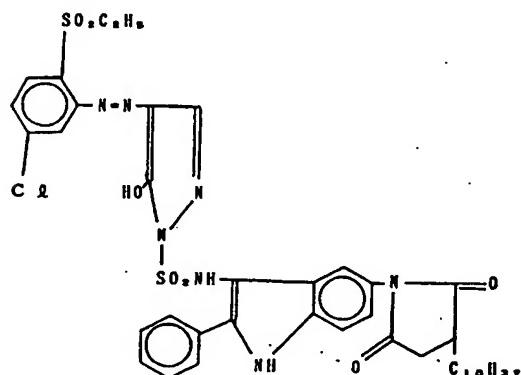
#### [ 化合物 (H-1) ]



#### [ 化合物 (H-2) ]



#### [ 化合物 (Y-1) ]



び(H-2)を1 gゼラチン当たり各々40 mg、および5 mg添加した。

ゼラチン重量%は、5重量%になるように、あらかじめ添加するゼラチン量を算えておいた。ゼラチン水溶液100 mlに添加した化合物(Y-1)の量は1.35重量%であった。

その後、このゼラチン水溶液を、厚さが1.1 mmで30 cm四方の透明なホウケイガラス基板上に、これらの化合物量が10 mg/dm<sup>2</sup>になるように、塗布し、その後乾燥した。

また、前述の分散液は、化合物(Y-1) 1 g当たり1 gのトリクロレジルfosfate 1 gを酢酸エチル4.29ccに溶解した後、ゼラチン0.83 gおよびトリイソプロピル-β-ナフタレンスルホン酸ソーダ5重量%を含有水溶液2.63ccならびに水8.04ccを有する水溶液中に添加混合し、50°Cで超音波分散した後、酢酸エチルを除去し、水を加えて17.16 ccにすることにより調製した。

#### - 感光剤の調製 -

ゼラチンの10重量%水溶液に硝酸銀溶液と臭化カリウムおよびヨウ化カリウムを含む溶液と同時に加えることにより4モル%のヨウ化銀を含むヨウ臭化銀乳液(平均粒子径: 0.05 μm、ゼラチン濃度: 9重量%)を調製した。この調製の際の沈殿条件を0.05 μmの平均粒子径を有するリップマン乳剤が得られるように規制した。

得られたヨウ臭化銀乳液に、銀1モル当たり28.3 mgのチオ硫酸ナトリウムの5水塩を加え、59.5°Cで45分間化学熟成した後、1-フェニル-5-メルカプト-テトラゾールおよび1-カルボキシエチル-2, 4, 5-ヒドロキシベンゼンを各々、銀1モル当たり、それぞれ6 × 10<sup>-3</sup>モル、1.40 g添加した。

その後、前記化合物(H-1), (H-2)をゼラチン1 g当たり、各々、40 mgおよび5 mg添加して感光剤を調製した。

しかる後、前述のバッキング層を塗布したホウケイ酸ガラス基板上のバッキング層とは反対の面

に、乾燥厚さが3μmになるように感光剤を塗布して感光剤層を形成し、これを試料1とした。

前記試料1において使用した1-フェニル-5-メルカブト-テトラゾールとその使用量を第1表に示す種類の化合物およびその量にえた以外は前記試料1の調整と同様に調整して試料2～9を調製した。試料3～5, 7, 9が実施例であり、試料1, 2, 6, 8が比較例である。

第7表

試料番号	化合物名	使用量 モル/モルAg
1	1-フェニル-5-メルカブト-テトラゾール	$6 \times 10^{-3}$
2	同上	$4 \times 10^{-3}$
3	同上	$2 \times 10^{-3}$
4	同上	$1 \times 10^{-3}$
5	同上	$1 \times 10^{-4}$
6	2-アミノ-ベンズチアゾール	$4 \times 10^{-3}$
7	同上	$2 \times 10^{-3}$
8	2-メルカブトベンズチアゾール	$4 \times 10^{-3}$
9	同上	$2 \times 10^{-3}$

#### - 露光および現像 -

試料1～7における感光剤層の上に、一辺が150μmの正方形の開口部を有するカラーフィルター用クロムマスクを重ねて、タングステンランプで第一回目の露光を行なった。

この第一回目の露光が行なわれた感光剤層を、液温を25°Cに調整した上記の青色発色現像液に3分間浸漬した。次いで、前記漂白現像液に1分間浸漬し、水洗した後、乾燥し、青色部を形成した。

次に形成した上記青色部のすぐ隣りに別のカラーフィルター用クロムマスクを配置し、上記と同様の方法により第二回目の露光を行なった。

この第二回目の露光が行なわれた感光剤層を、緑色発色現像液を使用した以外は、第1回目の現像処理と同様に処理して緑色部を形成した。

次に、形成した緑色部の右隣り（すなわち青色部の左隣り）に三番目のカラーフィルター用クロムマスクを配置し、上記と同様の方法により第三回日の露光を行なった。

この第三回目の露光が行なわれた感光剤層を、液温を25°Cに調整した前記の赤色発色現像液に3分間浸漬し、さらに、前記の漂白液に6分間浸漬してから1分間水洗し、さらに、前記の定着液に1分間浸漬してから1分間水洗した後、乾燥させることにより、基板上に赤色部を形成した。

その後、試料1～9のバックキング層に次亜塩素酸ナトリウム3重量%水溶液を染み込ませた後にガーゼで拭き取ることにより、バックキング層を、完全に除去した。

得られた各試料1～9における発色色素について、青色光(B)、緑色光(G)、赤色光(R)をそれぞれ用いて、各色透過光ストライプ部の濃度を開口走査面積 250μm<sup>2</sup> のマイクロデンシメーターを走査して測定した。各色透過光ストライプ部において、フラット濃度に対する最大濃度の比を△Dh、またフラット濃度に対する最小濃度の比△DLとして、測定結果を第7表、第8表、第9表に示した。

第8表

 $\Delta DL$  (測定光: 青色光)

試料	青色透過部		緑色透過部		赤色透過部	
	$\Delta Dh$	$\Delta DL$	$\Delta Dh$	$\Delta DL$	$\Delta Dh$	$\Delta DL$
1 (比較例)	1.03	1	1.3	0.5	1	0.53
2 (比較例)	1.03	1	1.25	0.6	1	0.62
3 (実施例)	1.02	1	1.07	0.9	1	0.91
4 (実施例)	1.01	1	1.06	0.91	1	0.91
5 (実施例)	1.01	1	1.06	0.91	1	0.92
6 (比較例)	1.03	1	1.24	0.62	1	0.63
7 (実施例)	1.02	1	1.07	0.91	1	0.92
8 (比較例)	1.03	1	1.25	0.62	1	0.64
9 (実施例)	1.02	1	1.07	0.92	1	0.92

 $\Delta DL$  (測定光: 緑色光)

試料	青色透過部		緑色透過部		赤色透過部	
	$\Delta Dh$	$\Delta DL$	$\Delta Dh$	$\Delta DL$	$\Delta Dh$	$\Delta DL$
1 (比較例)	1.20	1	1.02	0.96	1	0.50
2 (比較例)	1.17	1	1.02	0.96	1	0.61
3 (実施例)	1.04	1	1.01	0.97	1	0.90
4 (実施例)	1.03	1	1.01	0.97	1	0.92
5 (実施例)	1.03	1	1.01	0.97	1	0.92
6 (比較例)	1.16	1	1.02	0.96	1	0.62
7 (実施例)	1.03	1	1.01	0.97	1	0.91
8 (比較例)	1.17	1	1.02	0.96	1	0.62
9 (実施例)	1.03	1	1.01	0.97	1	0.91

第10表

 $\Delta DL$  (測定光: 赤色光)

試料	青色透過部		緑色透過部		赤色透過部	
	$\Delta Dh$	$\Delta DL$	$\Delta Dh$	$\Delta DL$	$\Delta Dh$	$\Delta DL$
1 (比較例)	1.4	1	1.37	0.4	1	0.99
2 (比較例)	1.33	1	1.31	0.48	1	0.99
3 (実施例)	1.11	1	1.10	0.88	1	0.99
4 (実施例)	1.09	1	1.09	0.89	1	0.99
5 (実施例)	1.09	1	1.09	0.89	1	0.99
6 (比較例)	1.32	1	1.30	0.49	1	0.99
7 (実施例)	1.10	1	1.08	0.90	1	0.99
8 (比較例)	1.32	1	1.31	0.48	1	0.99
9 (実施例)	1.09	1	1.09	0.90	1	0.99

## (評価)

第8表、第9表および第10表に示すように、本発明の方法により製造されたカラーフィルターは、青色光透過ストライプ部において、フラット濃度に対する最大濃度の比が低く、赤色光透過ストライプ部において、フラット濃度に対する最低濃度の比が高い。また、緑色光透過ストライプ部においては、その差異は一層顕著になっている。よって、本発明の製造方法によって、多色透過光ストライプ部において均一な発色濃度を有し、良好な分光特性を示すカラーフィルターを製造することができた。

また、銀塗色素漂白法に基づく色素を利用した方法によりカラーフィルターを製造したときにおいても、同様の結果が得られた。

## 【発明の効果】

本発明によると、

(1) 分光特性の異なる各々の色素において均一な濃度を有するカラーフィルターを容易に、かつ安定して製造することができる。

(2) 液晶カラーディスプレー用のカラーフィルターとした場合に、色の再現性が非常に良好なカラーフィルターを容易に、かつ安定に製造することができる。

(4) さらにまた、反応の制御、反応条件の設定などを容易に行なうことができる。

等の利点を有するカラーフィルターの製造方法を提供することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製造方法のパターン露光の例を示す断面図である。

第2図は、本発明の製造方法により得られたカラーフィルターの一例を示す断面図である。

第3図は、本発明の製造方法により得られたカラーフィルターの他の例を示す断面図である。

第4図は、液晶カラーディスプレーの一例を示す概念図である。

11…光透過性基板、12…感光剤層、14…フォトマスク、15…開口部、16…露光子定部

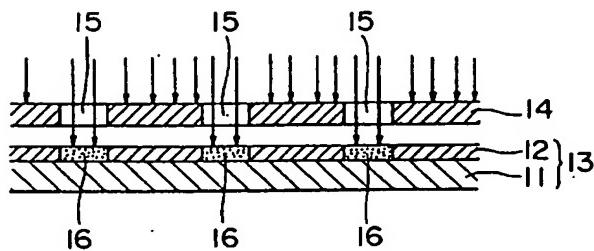
分、21、31…光透過性基板、22、32…有色部、43…カラーフィルター、46a、46b…偏光板、47…液晶、48a、48b…電極。

特許出願人 コニカ株式会社

代理人 弁理士 福村直樹



第1図



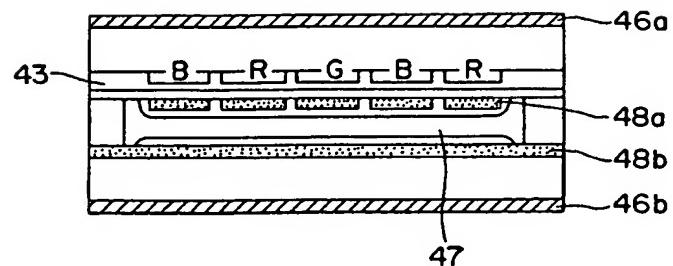
第2図



第3図



第4図



## 手続補正書

平成元年 8月16日

特許庁長官 国

## 1 事件の表示

昭和63年特許願第184417号

## 2 発明の名称

カラーフィルターの製造方法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127)コニカ株式会社

代表者 井手 恵生

## 4 代理人

住所 東京都新宿区西新宿七丁目18番20号

日生ビル6階

電話03-361-2738

氏名 弁理士(8759)福村直樹

## 5 補正命令の日付 発送日:なし(自発)

## 6 補正の対象 「発明の詳細な説明」の欄

## 7 補正の内容

- (1) 明細書の第9ページ第5行に記載の「使用いる」を「用いる」に補正する。
- (2) 明細書の第33ページ第11行に記載の「0.5～20g」を「0.05～20g」に補正する。
- (3) 明細書の第33ページ第12行に記載の「0.5g」を「0.05g」に補正する。
- (4) 明細書の第33ページ第15行に記載の「1～10g」を「0.1～10g」に補正する。
- (5) 明細書の第34ページ第11行～第12行に記載の「9：1～8：2（好ましくは8：2～6：4）」を「9：1～1：9（好ましくは8：2～2：8）」に補正する。
- (6) 明細書の第35ページ第13行に記載の「におけるpH」を「におけるpH」に補正する。
- (7) 明細書の第42ページ第20行に記載の「スルホン酸」を「ホスホン酸」に補正する。
- (8) 明細書の第43ページ第10行に記載の「ターシャリーブチルアミノボラン・・・0.07g」を削除する。

- (9) 明細書の第44ページ第14行に記載の「スルホン酸」を「ホスホン酸」に補正する。
- (10) 明細書の第45ページ第5行に記載の「スルホン酸」を「ホスホン酸」に補正する。
- (11) 明細書の第46ページ第11行に記載の「ターシャリーブチルアミノボラン・・・0.07g」を削除する。

以上